COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUILLET 1889,

PRÉSIDÉE PAR M. HERMITE.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Observations des petites planètes et de la comète Barnard, faites au grand instrument méridien de l'observatoire de Paris pendant le second semestre de l'année* 1888. Communiquées par M. **Mouchez**.

Dates. 1888.	Temps moyen de Paris.	Ascension droite.	Correction de l'éphémér.	Distance polaire.	Correction de l'éphémér.
		(114) Cassandre [1].			
	h m s	h m s	s	° ′ ″	″
Juill. 9......	11.10.51	18.24. 4,71	+ 1,84	106.32.40,7	— 3,6
10......	11. 6. 4	18.23.13,77	+ 1,90	106.34.28,0	—10,9

(1) Différences inexpliquées en distance polaire : les observations paraissent bien se rapporter toutes deux à la planète.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUILLET 1889,

PRÉSIDÉE PAR M. HERMITE.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Observations des petites planètes et de la comète Barnard, faites au grand instrument méridien de l'observatoire de Paris pendant le second semestre de l'année* 1888. Communiquées par M. **Mouchez**.

Dates. 1888.	Temps moyen de Paris.	Ascension droite.	Correction. de l'éphémér.	Distance polaire.	Correction de l'éphémér.
		(114) Cassandre (1).			
	h m s	h m s	s	° ′ ″	″
Juill. 9......	11.10.51	18.24. 4,71	+ 1,84	106.32.40,7	— 3,6
10......	11. 6. 4	18.23.13,77	+ 1,90	106.34.28,0	—10,9

(1) Différences inexpliquées en distance polaire : les observations paraissent bien se rapporter toutes deux à la planète.

Dates. 1888.	Temps moyen de Paris.	Ascension droite.	Correction de l'éphémér.	Distance polaire.	Correction de l'éphémér.
		(233) Astérope.			
	h m s	h m s	s	° ′ ″	″
Août 7......	10. 6.28	19.13.51,31	»	100.11.35,3	»
9......	9.57.28	19.12.42,96	»	100.17.37,5	»
10......	9.53. 0	19.12.10,88	»	100.20.39,6	»
11 (¹)...	9.48.32	19.11.38,83	»	100.23.23,1	»
		(28) Bellone.			
Août 7......	11.49.29	20.57. 9,22	+ 2,75	104.29.48,6	+ 5,9
9......	11.40. 1	20.55.32,78	+ 2,82	104.41.23,5	+ 7,5
10......	11.35.17	20.54.44,86	+ 2,87	104.47. 9,9	+ 7,9
13......	11.21. 8	20.52.22,66	+ 2,76	105. 4.20,7	+ 7,3
		(200) Dynamène.			
Août 9......	11.43.16	20.58.48,21	— 0,80	109.24.43,7	— 1,5
10......	11.38.23	20.57.51,38	— 0,67	109.25.59,7	— 0,6
11......	11.33.31	20.56.54,92	— 0,46	109.27.15,0	+ 3,2
13......	11.23.47	20.55. 2,52	— 0,64	109.29.20,7	— 2,8
		(4) Vesta.			
Oct. 5......	11.39.52	0.40. 7,53	+ 0,99	98.41.13,5	— 9,1
8......	11.25.20	0.37.22,39	+ 0,86	98.55.34,8	— 9,3
12......	11. 6. 4	0.33.49,73	+ 0,94	99.11.54,4	— 8,9
17......	10.42.17	0.29.41,29	+ 1,06	99.27.26,9	— 7,5
18......	10.37.34	0.28.54,55	+ 1,13	99.29.53,6	— 6,4
19......	10.32.53	0.28. 8,93	+ 1,24	99.32. 4,7	— 7,2
20......	10.28.13	0.27.24,28	+ 1,17	99.34. 2,1	— 7,9
22......	10.18.56	0.25.58,76	+ 1,27	99.37.15,9	— 8,6
23......	10.14.19	0.25.17,60	+ 1,06	99.38.33,9	— 7,0
Nov. 20......	8.15.18	0.16.21,34	+ 0,92	98.45.24,8	— 5,2
		(40) Harmonia.			
Nov. 3......	11.10. 7	2. 4.37,58	+ 1,10	84.19.16,8	—11,2

(¹) On n'a pu décider si cette observation se rapporte à la planète ou à une étoile très voisine : deux astres très rapprochés se trouvaient dans le champ de la lunette au moment de l'observation.

Dates. 1888.	Temps moyen de Paris.	Ascension droite.	Correction de l'éphémér.	Distance polaire.	Correction de l'éphémér.
			(7) Iris.		
	h m s	h m s	s	° ′ ″	″
Nov. 3......	11.20. 3	2.14.35,39	+10,04	68.28.23,2	−38,7
12......	10.38.16	2. 8.10,12	+ 9,71	69.49.47,8	−38,5
			(2) Pallas.		
Déc. 3......	11.40.40	4.33.32,45	− 1,98	122.24. 9,6	− 4,0
5......	11.32. 3	4.32.46,47	− 2,13	122.30.24,6	− 0,8
6......	11.26.15	4.30.53,98	− 2,03	122.32.41,9	− 1,9
7......	11.21.27	4.30. 1,86	− 1,90	122.34.31,5	+ 0,8
			(107) Camilla.		
Déc. 3......	11.49.24	4.42.17,51	− 2,33	81.23.58,2	+ 2,8
5......	11.40. 2	4.40.47,01	− 2,31	81.27.40,7	− 2,0
6......	11.35.21	4.40. 1,84	− 2,37	81.29.24,4	− 2,7
7......	11.30.40	4.39.16,96	− 2,31	81.31. 2,5	− 2,8
			(31) Euphrosyne.		
Déc. 3......	10.42. 0	3.34.42,37	+15,59	44. 4. 3,0	−173,1
7......	10.20.40	3.29. 4,61	+15,59	43.51.17,6	−175,8
			☄ e 1888 (Barnard).		
Nov. 28......	10. 2.39	2.35.32,38	»	95.40.46,3	»
30......	9.41.57	2.29.39,83	»	96. 6.13,3	»
Déc. 1......	9.31.48	2.16.25,08	»	96.17.42,8	»
3......	9.11.54	2. 4.21,81	»	96.37.48,5	»
6......	8.43.15	1.47.27,35	»	97. 2.11,1	»
7......	8.34. 2	1.42. 9,18	»	»	»

» Les comparaisons de Pallas et Vesta se rapportent aux éphémérides du *Nautical Almanac*; celle de Bellone, à l'éphéméride publiée dans le *Bulletin astronomique*, t. V; celle de Camilla, à l'éphéméride donnée dans le n° 329 des Circulaires du *Berliner Jahrbuch*; toutes les autres, aux éphémérides du *Berliner Jahrbuch*.

» Les observations ont été faites par M. O. Callandreau, à l'exception des observations de Vesta, du 17 octobre au 20 novembre, faites par M. L. Barré. »

THERMOCHIMIE. — *Recherches thermiques sur les camphres nitrés isomériques et sur le camphre cyané;* par MM. **Berthelot** et **P. Petit.**

« L'étude du camphre et de ses fonctions multiples a de tous temps préoccupé les chimistes. L'un de nous, en même temps qu'il en réalisait la synthèse au moyen du camphène, et qu'il en définissait la fonction aldéhydique, a montré que le camphre était le type d'une classe spéciale d'aldéhydes, caractérisés par la propriété de fixer, soit les éléments de l'eau, en se changeant en acides; soit une dose d'oxygène triple de celle des aldéhydes ordinaires, en donnant naissance à des acides bibasiques, à aptitudes spéciales; et il a établi, par la découverte des actions réductrices de l'acide iodhydrique, par celle des combinaisons directes du potassium avec les carbures d'hydrogène, tels que le cymène, etc., la double relation du camphre et de la série camphénique : d'une part, avec le groupe diamylénique, dérivé de la série grasse; et, d'autre part, avec le groupe cyménique, dérivé de la série aromatique. La série camphénique forme le passage entre la série grasse et la série aromatique, et ses formules rationnelles peuvent être rattachées à volonté à celles des noyaux de l'une et de l'autre séries, suivant les analogies que l'on veut manifester.

» Ces doubles relations et le caractère propre des dérivés camphéniques se retrouvent dans les nombreux composés découverts dans les dernières années, spécialement par l'effet des travaux remarquables de MM. Haller et Cazeneuve. Il nous a semblé qu'il était intéressant d'en rechercher la signification thermochimique, spécialement en ce qui touche les composés nitrés isomériques, composés dont la fonction se rattache d'un côté aux éthers nitriques de la série grasse proprement dite; et de l'autre, aux phénols nitrés de la série aromatique : ce point va être éclairci. Quant au camphre cyané et à ses dérivés, leur histoire forme aujourd'hui tout un chapitre de la Chimie organique : nous nous bornerons aujourd'hui à l'étude de sa chaleur de formation et à sa réaction sur les alcalis.

I. — Camphres nitrés : $C^{20}H^{15}AzO^{6}$.

» Il existe plusieurs isomères de cette formule, constitués en vertu d'une même équation génératrice

$$C^{20}H^{16}O^{2} + AzO^{6}H - H^{2}O^{2};$$

deux surtout ont été étudiés d'une manière approfondie par M. Cazeneuve, qui attribue à l'un d'eux la fonction phénolique : ce corps pourrait aussi être rapproché du nitréthane et des dérivés nitrés de la série grasse. Tous deux possèdent d'ailleurs des propriétés acides. M. Cazeneuve a eu l'obligeance de mettre 12^{gr} à 15^{gr} de chacune de ces substances à notre disposition; nous lui exprimons toute notre reconnaissance. Nous en avons déterminé la chaleur de combustion, la chaleur de formation, la chaleur dégagée par la réaction des alcalis et diverses propriétés.

» Commençons par le *camphre nitré* dit α.

» Deux combustions dans la bombe calorimétrique ont fourni pour 1^{gr} 6955^{cal} et 6959^{cal} : moyenne 6957^{cal}. Soit pour 1 molécule (197^{gr}): $1370^{Cal},5$ à volume constant; $1371^{Cal},4$ à pression constante.

Chaleur de formation : C^{20}(diamant) + H^{15} + Az + O^6 = $C^{20}H^{15}AzO^6$.... $+89^{Cal},1$
Formation par le camphre : $C^{20}H^{16}O^2$ solide + AzO^6H liquide
= $C^{20}H^{15}AzO^6$ solide + H^2O^2 liquide .... $+7^{Cal},3$

Ce nombre est précisément de l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des éthers nitriques : soit $+6^{Cal},2$ pour l'éther nitrique ordinaire, $+4^{Cal},7 \times 3$ pour la nitroglycérine, etc. Il fait prévoir l'aptitude explosive dans le composé.

» En fait, nous avons trouvé que le camphre nitré α, projeté en gouttelettes fines dans le fond d'un tube de verre chauffé au rouge préalablement, détone aussitôt. Sa vapeur surchauffée détone également.

» Le camphre nitré α, broyé avec une solution de soude étendue, se dissout intégralement; mais il nous a fallu une dose d'alcali supérieure à un équivalent pour arriver à ce résultat. La chaleur dégagée a été trouvée égale à $+7^{Cal},46$, à 23°. Ce chiffre, obtenu avec le corps cristallisé, peut être décomposé en deux parties, savoir la chaleur de dissolution dans l'eau pure : $-$D, et la chaleur de neutralisation proprement dite +N : $+7^{Cal},46 = N - D$. Mais il n'a pas été possible d'obtenir séparément l'une ou l'autre de ces valeurs, à cause de la solubilité excessivement faible du camphre nitré α dans l'eau pure. Nous n'avons pas réussi, en effet, à en dissoudre plus de $0^{gr},16$ par litre d'eau pure à 22°; poids trop petit pour permettre des mesures calorimétriques.

» Venons au second isomère, dit *nitrocamphre phénol*. Ce corps forme un hydrate : $C^{20}H^{15}AzO^6, H^2O^2$, qui perd son eau sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire.

» Deux combustions opérées sur l'hydrate ont fourni pour 1^{gr} : 6206^{cal}

et $6195^{cal},4$, moyenne $6200^{cal},7$. Soit pour 1 molécule (215^{gr}) : $1332^{Cal},8$ à volume constant; $1334^{Cal},3$ à pression constante

$$C^{20}\,(\text{diamant}) + H^{17} + Az + O^{8} = C^{20}H^{17}AzO^{8}\ \text{solide}\ldots\ldots \quad + 195^{Cal},2$$

» Pour déduire de ce nombre la chaleur de formation du corps anhydre, on a mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate et du corps anhydre séparément, dans 100 parties environ d'eau distillée à 22° : ce qui a fourni

Pour une molécule d'hydrate.................................. $-\ 2^{Cal},76$
Pour une molécule anhydre.................................. $-\ 1^{Cal},80$

» Par suite :

$$C^{20}H^{15}AzO^{6} + H^{2}O^{2}\text{liq.} = C^{20}H^{15}AzO^{6},H^{2}O^{2},\ \text{dégage}\ldots\ldots\ldots \quad + 0^{Cal},96$$

on en déduit :

Chaleur de combustion de cet isomère anhydre (197^{gr}) $1333^{Cal},8$ à v. c.; $1335^{Cal},3$ à p. c.
Chaleur de formation : $C^{20}\,(\text{diam.}) + H^{15} + Az + O^{6} = C^{20}H^{15}AzO^{6}$: $+ 125^{Cal},2$.
Formation par le camphre : $C^{20}H^{16}O^{2}\ \text{sol.} + AzO^{6}H\ \text{liquide}$
$= C^{20}H^{15}AzO^{6}\ \text{sol.} + H^{2}O^{2}\text{liq.}\ldots \quad + 43^{Cal},4.$

» Ce nombre est fort supérieur à la chaleur de formation de l'autre isomère, et il se rapproche au contraire de la chaleur de formation des dérivés nitrés aromatiques, laquelle est voisine de 36^{Cal} à 38^{Cal}.

» Il existe donc entre les deux camphres nitrés isomères la même différence qu'entre un corps nitré et un éther nitrique, ou corps de fonction analogue : ce qui confirme les rapprochements proposés par M. Cazeneuve.

» Il en résulte encore que le camphre nitré-phénol doit être moins explosif que son isomère. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie. Projeté en gouttelettes dans un tube de verre chauffé au rouge, il se détruit en se carbonisant, mais sans détoner. De même pour sa vapeur surchauffée.

» Si à une solution du camphre phénol-nitré on ajoute une solution alcaline (soude) étendue, à dose exactement équivalente, il se dégage par molécule $+ 12^{Cal},7$; chiffre comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, etc. En outre, l'addition d'un excès d'alcali ne donne pas lieu à un nouveau dégagement de chaleur. Le camphre phénol nitré se comporte donc sous ce rapport comme le trinitro-phénol; c'est un acide bien caractérisé.

II. — CAMPHRE CYANÉ : $C^{20}H^{15}CyO^2$.

» Ce corps nous a été obligeamment donné par M. Haller.

» Chaleur de combustion ; 3 essais pour 1^{gr} : $8451^{cal},2$, $8443^{cal},4$; $8441^{cal},3$; moyenne, $8445^{Cal},3$. Soit, pour une molécule : $1494^{Cal},8$ à pression constante ; $1496^{Cal},3$ à volume constant. Formation depuis les éléments :

C^{22}(diam.) + H^{15} + Az + O^2 = $C^{22}H^{15}AzO^2$ solide .... $+58^{Cal},5$

» Ce corps, traité par une solution étendue de soude à équivalents égaux, ne se dissout qu'incomplètement. Mais un excès ($2\frac{1}{2}$NaO) le dissout entièrement à 23°, avec absorption de $-1^{Cal},24$. Le phénomène thermique est ici la différence entre la dissolution et la neutralisation : N — D ; mais on peut en induire que N doit être peu considérable. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la décomposition des acides sulfoconjugués, avec l'aide de l'acide phosphorique ;* par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS.

« L'ancien procédé servant à régénérer un hydrocarbure aromatique de sa combinaison sulfoconjuguée, et qui consiste à chauffer celle-ci, en vase clos, avec de l'acide chlorhydrique, présente beaucoup d'inconvénients. Les tubes sont attaqués par l'acide aux températures auxquelles il est indispensable de monter, et sautent fréquemment. On ne peut, d'ailleurs, opérer que sur de petites quantités de matière à la fois.

» MM. Armstrong et Miller [1] ont découvert une méthode bien préférable. Ils décomposent les acides sulfonés, après les avoir mélangés avec un excès d'acide sulfurique plus ou moins étendu, en faisant passer de la vapeur d'eau dans le mélange chauffé à 170° environ.

» Nous avions trouvé de notre côté la même méthode et nous cherchions à l'appliquer à la séparation des corps de la série des hydrures de naphtaline, en nous servant de la décomposition plus ou moins facile de leurs dérivés sulfoconjugués [2].

» En reprenant tout récemment l'étude de cette question, nous avons reconnu que la décomposition des acides sulfoconjugués en présence de

---

(1) *Journal of the chemical Society*, p. 148 ; 1884.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLII, p. 66.

l'acide sulfurique ne donne pas d'ordinaire la totalité des hydrocarbures qui y sont contenus, et cela par suite des réactions secondaires. L'acide sulfurique, même en présence d'une certaine quantité d'eau et de la vapeur qui traverse le mélange, transforme une partie des acides monosulfoniques en acides disulfoniques, et ces derniers résistent à l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau, même quand on monte jusqu'à 250°. A des températures plus élevées, il y a oxydation du composé organique avec dégagement d'acide sulfureux.

» Si, par exemple, on traite l'acide naphtaline-sulfonique par son poids d'acide sulfurique étendu d'eau, et si l'on chauffe en faisant passer de la vapeur d'eau dans le mélange, la naphtaline commence à se séparer lorsque le liquide est à la température de 155° environ, et l'on peut régénérer une grande partie de la naphtaline en continuant à chauffer à une température qui ne dépasse pas 170°. Le rendement en hydrocarbure est néanmoins loin d'être celui qu'indique la théorie.

» Si, au contraire, on chauffe dès le commencement aussi rapidement que possible, l'acide sulfurique se concentre, perdant plus d'eau qu'il n'en reçoit; il passe peu de naphtaline à la distillation, et vers 220° tout l'hydrocarbure restant est transformé en un acide disulfonique qui n'est décomposé à aucune température par distillation avec la vapeur d'eau.

» Partant de l'idée que, dans ce procédé, l'usage de l'acide sulfurique en excès, dont on vient de voir les inconvénients, est destiné uniquement à fournir un milieu liquide renfermant l'eau nécessaire à la décomposition voulue, et dont on peut fixer la température à volonté en réglant l'évaporation de l'eau pendant le passage de la vapeur, nous avons essayé de mettre en liberté l'acide sulfoconjugué dans un milieu favorable à sa décomposition en hydrocarbure et acide sulfurique, sans que ce dernier puisse réagir sur une portion du composé pour le transformer en acide disulfonique.

» Ces conditions se trouvent remplies quand on mélange le sel de sodium ou de potassium d'un acide sulfonique avec un excès considérable d'acide phosphorique concentré à 60° Baumé. A cette concentration, l'acide commence à bouillir vers 130°. Lorsque l'acide sulfonique est décomposé dans un pareil milieu, l'acide sulfurique mis en liberté se trouve sous forme de bisulfate; on peut même ajouter une proportion de potasse ou de soude suffisante pour neutraliser complètement l'acide sulfurique.

» On chauffe le mélange dans une cornue tubulée, munie d'un réfrigérant, en faisant passer de la vapeur d'eau dans le liquide, et l'on règle à

volonté la température en élevant ou abaissant la flamme qui chauffe la cornue, de manière à obtenir une évaporation du liquide ou un régime constant, suivant que la quantité d'eau distillée de la cornue est plus grande que celle qui y arrive ou égale à cette même quantité.

» En observant la distillation de l'hydrocarbure qui passe avec l'eau condensée, on peut saisir exactement et maintenir la température qui convient à la décomposition d'un acide sulfoconjugué. S'il s'agit de séparer un mélange de plusieurs acides, on examine les produits qui sont recueillis aux différentes phases de la décomposition, à des températures successivement croissantes, pour voir s'ils changent de propriétés.

» La décomposition, au moins dans certains cas, est rigoureusement quantitative et peut servir pour faire l'analyse du corps.

» C'est ainsi que nous avons traité 21^{gr} de l'acide monosulfonique du tétrahydrure de naphtaline $C^{10}H^{11}SO^3H + 2H^2O$ (1).

» Nous avons recueilli 48,7 pour 100 d'hydrocarbure, au lieu de 53,4 que nous aurions dû trouver; la petite différence s'explique par les pertes inévitables dans une pareille opération (2). Le dosage de l'acide sulfurique mis en liberté et dissous dans l'acide phosphorique nous a donné 32,26 pour 100 de SO^3. Une analyse directe faite en décomposant l'acide

(1) Cet acide a été obtenu en traitant par l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie les portions bouillant vers 200° du produit de l'action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline, en ayant soin d'employer un excès d'hydrocarbure. L'acide sulfoconjugué qui se forme est insoluble dans l'acide chlorhydrique et peut être séparé de l'excès d'acide sulfurique par précipitation et lavage à l'acide chlorhydrique. On peut ensuite le dessécher dans le vide et après cela le laver au sulfure de carbone, ce qui est nécessaire, car l'acide retient une notable proportion d'hydrocarbure. Dans toutes ces opérations, il faut éviter autant que possible la présence de l'air; nous avons employé pour quelques-unes d'entre elles des vases traversés par un courant d'acide carbonique. Après une nouvelle dessiccation dans le vide, il est pur et entièrement soluble dans l'eau. Il fond alors à 72°-73° et renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

Si on le laisse pendant longtemps dans le vide sec, il perd encore environ une demi-molécule d'eau, devient pâteux et fond plus bas.

Il est soluble dans la benzine, très insoluble dans le sulfure de carbone.

Une fois séché il n'attire pas très avidement l'humidité atmosphérique; mais, comme nous l'avons dit ailleurs, l'hydrocarbure, l'acide et ses sels s'oxydent facilement au contact de l'air.

(2) L'analyse de cet hydrocarbure a donné : matière employée $= 0^{gr},3904$, $CO^2 = 1^{gr},2959$, $H^2O = 0^{gr},3202$; ou en centièmes : $C = 90,52$, $H = 9,11$. La formule $C^{10}H^{12}$ exige $C = 90,90$, $H = 9,09$.

par un mélange de potasse caustique et de nitre a donné 32,38 pour 100. La théorie exige 32,26 pour 100.

» Nous n'avons pas encore examiné un nombre suffisant de corps pour pouvoir établir des règles générales sur la relation pouvant exister entre la constitution des hydrocarbures et la température plus ou moins élevée à laquelle leurs acides sulfoconjugués peuvent se décomposer ; mais les expériences faites avec la benzine, le métaxylène, la naphtaline et ses hydrures semblent indiquer que la facilité avec laquelle se produit la décomposition est en raison directe de la rapidité avec laquelle les hydrocarbures se combinent avec l'acide sulfurique. La benzine, par exemple, résiste le plus longtemps à la combinaison et à la décomposition. La combinaison de la naphtaline avec l'acide sulfurique se produit et se détruit plus facilement.

» Si l'on compare les combinaisons monosulfoniques et disulfoniques, cette règle est certainement applicable. L'acide benzine-disulfonique que l'on obtient de la manière décrite plus haut, par l'action d'une température élevée (220°-230°) sur l'acide monosulfonique mélangé avec un faible excès d'acide sulfurique dilué, se montre d'une stabilité extraordinaire.

» Nous avons mélangé $17^{gr},5$ du sel de sodium de cet acide disulfonique avec 50^{gr} d'acide phosphorique (densité $= 1,7$) et nous avons chauffé le tout en y faisant passer de la vapeur d'eau. Il ne passe aucun hydrocarbure avant qu'on ait atteint 280°, et c'est vers 300° seulement que la décomposition a lieu avec une certaine rapidité; elle ne s'achève que si l'on monte jusqu'à 330°. Le produit ne noircit pas; la réaction est nette; mais il faut remarquer qu'à cette température élevée une quantité notable de l'acide disulfonique échappe à la décomposition en distillant en même temps qu'une partie de l'acide sulfurique; on le retrouve en saturant le liquide distillé par le carbonate de baryum, filtrant et évaporant.

» Cette méthode, qui permet de séparer sans perte les hydrocarbures de leurs combinaisons sulfoconjuguées, nous intéresse particulièrement dans son application aux séries de composés que l'on obtient en traitant presque tous les hydrocarbures aromatiques par le chlorure d'aluminium à une température plus ou moins élevée. La naphtaline, par exemple, donne une série d'hydrures qui ne peuvent pas être séparés complètement par distillation et qui ne peuvent pas non plus être purifiés par cristallisation de leurs sulfosels, à cause de leur grande oxydabilité à l'air, qui est telle, que l'on voit, ainsi que nous l'avons fait remarquer dans une autre Communication, changer continuellement la solubilité de ces sels quand ils sont exposés à l'air.

» Voici quelques détails sur un essai de séparation de ces hydrocarbures. Une opération faite avec 20^{kg} de naphtaline et 5^{kg} de chlorure d'aluminium nous a donné environ 4^{kg} d'une série d'hydrocarbures bouillant depuis 70° et même au-dessous jusqu'à 250°. Après avoir fractionné ce produit autant que possible par distillation dans un appareil Le Bel-Henninger, nous avons soumis 650^{gr} du produit bouillant aux environs de 200° à des attaques successives par 400^{gr} d'acide sulfurique chauffé à 100°, en agitant bien pendant quarante minutes.

» 270^{gr} de l'hydrocarbure se sont combinés avec l'acide sulfurique dans la première attaque. La portion non attaquée a été traitée de nouveau par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'hydrocarbure restant cessât de se dissoudre.

» Nous avons ensuite décomposé en présence de l'acide phosphorique, par l'action de la vapeur d'eau, les produits des deux premières attaques et séparé par fractions les hydrocarbures mis en liberté pendant la décomposition des acides sulfoconjugués à des températures allant de 160° à 190°.

» La distillation des produits, l'analyse de ceux-ci et l'action de l'acide picrique ont montré que les hydrocarbures combinés avec l'acide sulfurique étaient surtout du tétrahydrure de naphtaline (¹) mélangé avec un peu de naphtaline, tandis que les corps qui résistent à l'attaque de l'acide sulfurique sont les hydrures saturés et surtout le décahydrure de naphtaline.

» La naphtaline est transformée en dérivé sulfoconjugué principalement dans la première attaque, et elle s'accumule dans les premières portions de l'hydrocarbure provenant de la décomposition par la vapeur d'eau en présence de l'acide phosphorique.

» La composition des pétroles de Russie, qui présente encore quelques obscurités malgré les beaux travaux dont ils ont été l'objet de la part de divers chimistes, en particulier de notre savant Confrère M. Schützenberger, semble être analogue à celle d'une partie des produits qui se forment par l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures, et nous espérons que les mêmes procédés nous permettront d'isoler à l'état de pureté quelques-uns de ces produits naturels si intéressants et encore si peu connus. »

(¹) L'analyse de la deuxième portion, exempte de naphtaline, a donné : matière employée $= 0^{gr},2197$, $CO^2 = 0^{gr},7294$, $H^2O = 0^{gr},1801$; ou en centièmes : $C = 90,54$, $H = 9,10$.

MÉMOIRES LUS.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur des études de micrographie atmosphérique, entreprises à l'observatoire impérial de Rio de Janeiro.* Note de M. L. Cruls.

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie quelques microphotographies représentant les premiers résultats fournis par les recherches que nous avons entreprises à Rio de Janeiro sur les poussières atmosphériques. Après les travaux de MM. Miquel, Gaston Tissandier, Robin, Cunningham, Schœnauer et un grand nombre d'autres, je crois pouvoir me dispenser d'insister ici sur le grand intérêt qui s'attache à ce genre de recherches. Ces recherches pourront d'ailleurs conduire à des conclusions d'autant plus intéressantes qu'elles sont exécutées dans une ville populeuse, qui, comme c'est le cas pour la capitale de l'Empire brésilien, est périodiquement exposée à des épidémies de nature contagieuse, dans lesquelles l'impureté des couches basses de l'atmosphère semble jouer un assez grand rôle; elles pourront être, d'ailleurs, d'autant plus fertiles en résultats nouveaux qu'elles portent sur une région fort éloignée de celles où jusqu'ici ces études ont été réalisées.

» Les poussières ont été recueillies par les procédés ordinaires et en se servant d'un aéroscope à aspiration, semblable à celui qui est employé à l'observatoire de Montsouris. Pour ces premières recherches, nous ne possédions pas d'aspirateur compteur, ce qui rend incertaine la connaissance du volume exact de l'air qui a fourni les poussières.

» Quelques-unes des plus curieuses préparations microscopiques ont été photographiées par M. Morize, astronome à l'observatoire de Rio, qui avait déjà si habilement reproduit par le même procédé les figures de Widmanstaetten, que montrent quelques-uns des fragments de la fameuse météorite de Bendego. Ces photographies, obtenues sous des grossissements de 150, 500 et 1000 diamètres, me semblent dignes d'appeler l'attention de l'Académie : leur exécution présentait de réelles difficultés, qui ont été heureusement vaincues par M. Morize.

» Ces recherches, pour être utiles, demandent à être poursuivies régulièrement, afin de fournir des matériaux susceptibles de comparaison, et permettent de tenir compte des différents facteurs qui peuvent intervenir. Aussi suis-je heureux de pouvoir annoncer à l'Académie que le gouverne-

ment du Brésil m'a autorisé à organiser un laboratoire spécialement destiné aux recherches de micrographie atmosphérique, dans le nouveau local où va être construite la succursale de l'observatoire de Rio de Janeiro. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Ivison O'Neale** adresse une Note sur un traitement simultané de l'oïdium et du mildew.

(Renvoi à la Commission du mildew.)

M. **L. Valle** adresse, de Marseille, une Note relative à un moyen de prévenir les explosions de grisou.

(Renvoi à la Commission.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le Tome II des « Œuvres complètes de Christiaan Huygens, publiées par la Société hollandaise des Sciences (Correspondance, 1657-1659) ».

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Volume de M. *Adrian*, intitulé « Étude historique sur les extraits pharmaceutiques, comprenant la description des divers procédés et appareils ayant servi à l'extraction des principes actifs des végétaux et à leur concentration ». (Présenté par M. Berthelot.)

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Barnard* (1889, *juin* 23), *faites à l'observatoire d'Alger, au télescope de* $0^m,50$; par MM. **Trépied** et **Sy**. Communiquées par M. Mouchez.

Date. 1889.		Étoile de comparaison.	Gr.	☄ — ★ Ascension droite.	☄ — ★ Déclinaison.	Nombre de compar.	Obs.
				m s	′ ″		
Juillet 1...	*a*	$W_2 I^h$, n° 1272	8,8	+1.27,91	— 9.29,0	12:12	S
5...	*b*	W_2, II^h, n° 173	8,5	+4.10,40	—13.54,2	12: 8	T
5...		»	»	+4.22,75	—12.56,6	12: 8	S

Positions des étoiles de comparaison.

Dates 1889.	Étoiles.	Ascension droite moyenne 1889,0.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne 1889,0.	Réduction au jour.	Autorités.
		h m s	s	° ′ ″	″	
Juillet 1......	*a*	1.55.37,39	+0,15	+42.58.54,1	−10,2	Weisse$_{II}$
5......	*b*	2.11. 6,04	+0,19	+44.41.43,7	−10,2	Weisse$_{II}$ (1)

Positions apparentes de la comète.

Dates 1889.	Temps moyen d'Alger.	Ascension droite.	Log. fact. parall.	Déclinaison.	Log. fact. parall.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Juillet 1......	13.55.27	1.56.45,45	$\bar{1}$,803$_n$	+42.49.14,9	0,479
5......	12.29.36	2.15.16,63	$\bar{1}$,812$_n$	+44.27.39,3	0,683
5......	13.34.44	2.15.28,98	$\bar{1}$,821$_n$	+44.28.36,9	0,534

» La comète est très faible. Observations difficiles, surtout en déclinaison. »

PHYSIQUE. — *Sur le mouvement brownien*. Note de M. **Gouy**.

« On sait que les particules très petites, en suspension dans l'eau, se montrent animées du *mouvement brownien*, sorte de trépidation constante et caractéristique. Ce phénomène ne paraît guère avoir attiré l'attention des physiciens, qui admettent avec Maxwell que, « soumis aux plus puis- » sants microscopes, les corps ne montrent que le plus parfait repos », malgré les mouvements moléculaires qu'on suppose y exister. Cela revient à dire que le mouvement brownien est un accident produit par quelque cause d'agitation extérieure.

» J'ai été amené à observer ce phénomène dans des conditions très variées et avec des liquides et des particules de natures diverses (2). Le point essentiel, dans cette recherche, consiste à ne pas confondre les particules en suspension avec celles qui sont déposées sur les parois de verre qui limitent le même liquide, ces dernières étant en général adhérentes

(1) *Positiones emendatæ.*

(2) Une Note préliminaire sur ce sujet a paru dans le *Journal de Physique* (31 décembre 1888).

et immobiles [1]. On évite toute difficulté en faisant usage de cellules de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$ d'épaisseur, qui permettent de distinguer aisément les divers plans de la couche liquide; il est bon de les fermer au moyen d'un vernis convenable, pour éviter l'évaporation.

» Les observations ont été faites avec des particules minérales ou organiques, solides ou liquides, en suspension dans des liquides variés, eau, solutions aqueuses, acides, alcools, éthers, carbures d'hydrogène, essences, etc. Le mouvement brownien s'est toujours montré avec les mêmes caractères que dans l'eau pure [2]. Les liquides d'une faible viscosité se comportent sensiblement comme l'eau; les liquides d'une viscosité plus grande montrent un mouvement plus faible; les liquides sirupeux (huiles, glycérine, acide sulfurique) ne montrent qu'un mouvement très affaibli, bien qu'encore appréciable. D'autres observations ont été faites sur les bulles gazeuses que renferment les inclusions liquides fréquentes dans certains quartz, et qui sont animées d'un mouvement tout à fait comparable à celui des particules solides ou liquides.

» Le mouvement brownien est donc un phénomène général, d'autant plus sensible que la viscosité du liquide est plus petite. Le point le plus important est la régularité du phénomène : des milliers de particules ont été examinées, et, *dans aucun cas*, on n'a vu une particule en suspension qui n'offrît pas le mouvement habituel, avec son intensité ordinaire, eu égard à la grosseur de la particule.

» Ce fait suffirait à nous montrer que le phénomène n'est pas dû à une cause extérieure et accidentelle, qui devrait agir avec une intensité très différente suivant les circonstances. Des expériences spéciales ont été disposées pour étudier de plus près cette question :

» 1° Pour éviter les vibrations extérieures, l'appareil a été installé dans un sous-sol éloigné de toute cause d'agitation, et dans des conditions où un bain de mercure, jouant le rôle de plan optique, montre presque tou-

---

(1) Certaines particules (gomme gutte), même déposées, n'adhèrent pas à la paroi, et montrent dans ces conditions le mouvement brownien. Ce fait mérite d'être noté, car il établit que le phénomène n'est pas dû à la chute des particules dans le liquide.

(2) Certains acides ou sels dissous dans l'eau passent pour arrêter le mouvement brownien. C'est là une illusion facile à reconnaître. Ces corps jouissent de la propriété singulière de faire agréger en flocons les particules en suspension, qui se déposent aussitôt. Mais les rares particules qui restent isolées et en suspension s'agitent comme dans l'eau pure; avec les corps qui ne forment jamais de flocons (gomme gutte), tout se passe absolument comme dans l'eau pure.

jours un repos complet. Non seulement le mouvement brownien persiste, mais encore il se montre avec son intensité habituelle.

» 2° Pour éviter les variations de température, la préparation est plongée dans une auge pleine d'eau, et l'on fait usage d'un objectif à immersion. Il semble évident que par ce dispositif on devra, au moins de temps à autre, réussir à obtenir une température uniforme; or le phénomène se montre constamment avec son intensité ordinaire. J'ajouterai que les vibrations et les courants dus aux différences de température produisent des mouvements d'ensemble, communs à toutes les particules voisines, qui ne ressemblent en rien à l'agitation *individuelle* qui constitue le mouvement brownien.

» 3° On peut se demander si la lumière qui traverse le liquide pour l'observation ne serait pas la cause du mouvement; celui-ci devrait alors dépendre de la qualité et de l'intensité de cette lumière. L'expérience montre que le phénomène persiste sans variation appréciable, soit en arrêtant les rayons calorifiques obscurs, soit en employant la lumière spectrale d'une couleur quelconque. L'expérience suivante paraît encore plus démonstrative.

» Une double lame a été préparée, formée d'un verre vert et d'un verre rouge superposés; l'ensemble a une transparence maximum pour les rayons jaunes, où elle est d'environ $\frac{1}{1000}$. On fait usage des rayons solaires, en plaçant la double lame, soit devant le microscope, soit sur l'oculaire. Dans les deux cas, l'observation se fait dans des conditions identiques; mais, dans le second, le liquide est traversé par des rayons d'une intensité au moins mille fois plus grande. Or l'observation, souvent répétée avec tout le soin possible, n'a jamais montré une différence appréciable; la lumière ne joue donc aucun rôle sensible dans le mouvement brownien.

» 4° Enfin, on pourrait penser au champ magnétique terrestre, mais rien n'est changé dans le champ d'un fort électro-aimant [1].

» Ces observations, qu'il est facile de contrôler, paraissent établir comme faits d'expériences et en dehors de toute idée théorique : 1° *que le mouvement brownien se produit avec des particules quelconques, avec une intensité d'autant moindre que le liquide est plus visqueux et les particules plus grosses; 2° que ce phénomène est parfaitement régulier, se produit à*

---

[1] Le passage d'un courant électrique ne m'a paru produire aucune variation. Le seul agent qui influence le mouvement brownien est la chaleur; à la température de 60° ou 70°, il est un peu plus sensible qu'aux températures ordinaires.

température constante et en l'absence de toute cause du mouvement extérieur.

» On doit remarquer que les particules de même grosseur, mais de nature diverse, solides, liquides ou gazeuses, sont animées de mouvements peu différents. Ce fait montre évidemment que la cause du phénomène doit être cherchée, non dans ces particules, mais dans le liquide lui-même, les particules servant surtout à rendre visible l'agitation interne du liquide qui les entraîne. Enfin l'un des caractères essentiels du mouvement brownien est son accroissement rapide quand la grosseur des particules diminue; à la limite de visibilité, il est très rapide et bien plus vif que pour les particules d'une grosseur de 1 micron. Il est donc manifeste que, en raison de l'insuffisance des procédés optiques, nous ne voyons que la limite extrême du phénomène.

» Ainsi *le mouvement brownien, seul de tous les phénomènes physiques, nous rend visible un état constant d'agitation interne des corps, en l'absence de toute cause extérieure.* On ne peut guère éviter de rapprocher ce fait des hypothèses cinétiques actuelles, et d'y voir une résultante affaiblie et lointaine des mouvements moléculaires calorifiques. On doit remarquer que, dans ce phénomène, les vitesses peuvent être estimées à quelques microns par seconde, soit environ $\frac{1}{100000000}$ des vitesses qu'on est conduit à admettre dans les mouvements moléculaires, ce qui répond peut-être à l'objection qu'on pourrait tirer de la loi des grands nombres, en considérant l'extrême petitesse des molécules. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la force électromotrice de contact.* Note de M. N. **Piltschikoff**, présentée par M. Lippmann.

« Il est bien connu que la grandeur de la différence de potentiel qui se produit au contact de deux corps quelconques est une fonction de deux variables : 1° la nature chimique des corps, et 2° l'état physique de leurs couches superficielles. Ainsi l'on explique facilement le désaccord souvent notable entre les résultats obtenus par divers expérimentateurs très habiles. En effet, quelque soin qu'on prenne pour éliminer les diverses sources d'erreurs d'observation, on ne peut jamais rendre la structure et plus généralement l'état physique des couches superficielles identiques dans les diverses expériences. Rappelons le cas de l'or et du zinc : leur force

électromotrice de contact, qu'on détermine sans grand'peine à un millième de volt près, peut changer de valeur jusqu'à un quart de volt, selon l'état physique de la surface du zinc.

» On pourrait obtenir des résultats plus concordants, en étudiant le contact des métaux liquides, au moyen de leurs amalgames; mais on serait mal fondé à étendre les résultats trouvés par cette méthode au cas du contact des métaux solides. D'ailleurs, ce n'est pas la concordance qu'il est intéressant d'obtenir; par contre, c'est l'examen des résultats différents qui peut présenter beaucoup d'intérêt pour l'étude des divers états moléculaires des corps.

» Voici, par exemple, un cas qui n'est pas encore abordé. Considérons deux métaux quelconques. La chaleur de substitution d'un métal à un autre n'est pas, en général, la même pour diverses combinaisons chimiques : un métal, en se dégageant de ses divers sels, possède des énergies moléculaires différentes. La recherche de la corrélation qui doit exister entre la force électromotrice de contact des métaux pris dans ces divers états moléculaires et leurs autres propriétés physiques ne pourrait-elle pas être très fructueuse pour la théorie de contact?

» Passons maintenant à un autre point de cette théorie. On considère la force électromotrice de contact comme indépendante de l'étendue des surfaces de contact. Est-ce rigoureusement exact? Considérons deux surfaces A et B, par lesquelles se touchent deux corps quelconques. Quelque homogénéité que possèdent ces surfaces, cette homogénéité n'est pas absolue; il s'ensuit que la force électromotrice de contact, elle aussi, n'est pas absolument constante en tous les points des surfaces considérées. Donnons donc à la surface de contact des dimensions suffisamment petites et nous pourrons mesurer une différence de potentiel élémentaire, en général différente de la valeur moyenne.

» On peut tirer, des considérations précédentes, plusieurs conséquences nouvelles. En voici deux :

» 1° La force électromotrice de contact, prise sur un sommet, ou sur une arête, ou sur une face d'un cristal, a des valeurs différentes ;

» 2° Si l'un des deux corps n'est pas isotrope; s'il existe, par exemple, un seul axe par rapport auquel les diverses propriétés physiques de ce corps sont réparties symétriquement, la force électromotrice de contact avec un second corps (supposé toujours le même) sera aussi répartie symétriquement par rapport au même axe.

» Pour démontrer expérimentalement l'inégalité des forces électromotrices élémentaires, dans les divers points d'une surface physique, je me sers de la méthode suivante :

» Considérons de nouveau deux surfaces A et B, et soient A la surface d'un métal et B celle d'un électrolyte (dissolution d'un autre métal). En appliquant à ces deux surfaces une force électromotrice extérieure E, on suit dans un microscope le commencement de formation, sur la surface métallique A, d'un dépôt du métal contenu dans l'électrolyte. Ce dépôt, comment va-t-il se former?

» Il est facile de voir que, si la force électromotrice dans tous les points de contact des surfaces A et B est absolument constante, le dépôt prendra la forme d'une couche dont l'épaisseur sera, en chaque point de la cathode, dans une relation connue avec la résistance rencontrée par le courant qui traverse l'électrolyte. Si, au contraire, les divers points de la surface A possèdent des forces électromotrices différentes, on verra le dépôt commencer en un seul point pour lequel le courant élémentaire aura l'intensité maximum. Tous les autres points de la surface A seront couverts par le dépôt, dans l'ordre de grandeur des courants élémentaires correspondants. Or, comme, dans ce cas, l'intensité des courants élémentaires dépendra des deux variables indépendantes, ces points ne seront plus distribués régulièrement sur la surface A.

» *L'expérience montre toujours le dernier mode de développement d'un dépôt électrolytique.*

» En réglant la marche du phénomène, il est facile de varier le temps qui s'écoule entre l'apparition des points successifs du dépôt, depuis une fraction de seconde jusqu'à plusieurs minutes.

» En changeant le signe de la force électromotrice extérieure E appliquée aux surfaces A et B, on constate, à quelques millièmes près, que le temps nécessaire pour dissoudre par le courant un dépôt est égal au temps qu'il a fallu employer pour le déposer.

» On s'assure que les points de formation du dépôt initial ne sont pas dus aux impuretés accidentelles sur la surface A, en la lavant par des acides, ce qui ne change pas le rôle de ces points dans le développement du dépôt, comme on le vérifie en répétant l'expérience et en observant les positions relatives de ces points par rapport au micromètre du microscope.

» Si la surface A offre des stries ou si elle est limitée par des arêtes baignées par l'électrolyte, on voit le dépôt apparaître principalement sur ces

stries et sur ces arêtes, phénomène connu depuis longtemps. La théorie précédente rend compte de ce phénomène, qui était encore inexpliqué ([1]). »

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'électrolyse de l'eau distillée.* Note de M. E. **Duter**, présentée par M. Lippmann.

« Dans ces recherches, j'ai employé de l'eau distillée contenue dans des tubes en verre à deux branches, et qui, au bout de plusieurs mois, ne communiquaient à l'eau aucune alcalinité. La force électromotrice dont je me suis servi était très considérable et toujours voisine de 100 volts.

» J'ai pris comme électrodes : 1° une anode et une cathode en platine ; 2° des anodes constituées par des métaux fort différents et principalement du nickel, du cobalt, du fer, du cuivre : dans ce deuxième cas, la cathode était en platine ; 3° l'anode étant en platine, la cathode est de l'étain, du bismuth, du cuivre, du plomb, du mercure, de l'aluminium, etc.

» Dans le premier cas, si la cathode est formée d'un fil fin, tandis que l'anode est une large lame, l'électrolyse de l'eau ne fournit que de l'hydrogène pendant plusieurs jours ; au bout de ce temps, l'oxygène commence à apparaître au pôle positif ; mais son volume est toujours moindre que la moitié du volume de l'hydrogène dégagé : l'eau soumise à cette électrolyse acquiert une réaction un peu acide.

» Dans le deuxième cas, les anodes sont attaquées et, pendant les premières heures de l'attaque, donnent des protoxydes ; il se forme au pôle positif une gelée verte avec le nickel, rose avec le cobalt, bleue avec le cuivre... ; puis, au bout de plusieurs heures, les protoxydes s'altèrent, prennent une couleur plus ou moins foncée et se changent en peroxydes. Laissant l'électrolyse se continuer pendant plusieurs mois, j'ai constaté que généralement l'oxyde qui entoure le pôle positif finit par se réduire partiellement ; ainsi, le peroxyde de nickel repasse à l'état de protoxyde en devenant vert ; celui de cobalt, qui était marron, devient rose et celui de fer perd sa couleur rouille pour devenir presque blanc. Cette transformation demande environ deux mois pour le nickel et le cobalt ; elle ne commence pour le peroxyde de fer qu'au bout de sept ou huit mois. Il me

---

([1]) Ces expériences ont été faites au laboratoire de Recherches physiques, à la Sorbonne.

semble qu'on peut rapprocher ces désoxydations de celles qui sont produites sur certains peroxydes par l'eau oxygénée.

» Enfin, dans le troisième cas, celui où l'électrode négative est constituée par un métal autre que le platine, j'ai vu que ce métal, contrairement à mon attente, s'oxydait généralement. L'étain donne de l'oxyde d'étain, en dégageant de l'hydrogène; le bismuth donne des résultats semblables.

» Une électrode négative en cuivre se recouvre d'un dépôt qui arrête à peu près le passage du courant, même quand la force électromotrice est de 120^{volts}.

» Le plomb au pôle négatif se recouvre de houppes grises, qui, lorsqu'on interrompt le courant, donnent naissance à du protoxyde de plomb qui semble couler de l'électrode comme une sorte de bouillie blanche.

» Si l'électrode négative est du mercure, on voit la surface libre de ce métal se recouvrir d'aspérités d'aspect pâteux ayant l'éclat du mercure; les aspérités dégagent de l'hydrogène, elles en dégagent encore, plus d'une heure après la cessation du courant.

» L'aluminium est énergiquement attaqué au pôle négatif, il se transforme en alumine, et, au bout d'un certain temps, le métal a perdu toute cohésion, il se fendille et tombe au fond du vase sous forme de lamelles et de poudre grises.

» Ces expériences, et surtout celle de l'aluminium, me conduisent à penser qu'il se forme au pôle négatif des hydrures métalliques, que l'eau détruit avec formation d'oxyde et dégagement d'hydrogène. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les molybdates, les tungstates et les vanadates ammoniocobaltiques. Séparation du cobalt et du nickel et des sels cobalteux et cobaltiques.* Note de M. **Adolphe Carnot**, présentée par M. Friedel.

« On sait que les sels ammoniocobaltiques diffèrent par bien des caractères des sels correspondants de protoxyde de cobalt et de nickel; mais ces caractères n'ont pas, en général, une netteté suffisante pour servir à la distinction et à la séparation de ces sels. J'ai trouvé cet avantage dans quelques sels nouveaux, les molybdates, les tungstates et les vanadates. Je me propose de parler ici du premier genre de sels, les molybdates.

» Si l'on prend une dissolution de cobalt, transformée en sel purpuréocobaltique par l'eau oxygénée en présence de sel ammoniac et d'ammo-

niaque caustique, comme je l'ai précédemment indiqué [1], et que l'on y ajoute du molybdate d'ammoniaque, il ne se fait aucun trouble, ni aucun changement de coloration dans la liqueur ammoniacale; mais, si l'on neutralise et acidifie la liqueur par l'acide acétique, il se produit aussitôt un précipité volumineux, d'un beau rose fleur de pêcher. Ce précipité, presque absolument insoluble, recueilli sur un filtre, lavé, puis séché à 100°, reste rose; il prend une teinte violacée lorsqu'on le chauffe davantage et passe ensuite par les colorations vert noirâtre et jaune verdâtre, variations qui répondent à des dégagements successifs d'eau, d'ammoniaque et d'oxygène. La matière est devenue un molybdate de protoxyde de cobalt; elle est colorée en lilas après refroidissement. Si l'on dépasse la température du rouge sombre, elle éprouve une dissociation partielle avec formation d'oxyde noir de cobalt et d'anhydride molybdique en petits cristaux.

» L'analyse du sel rose, desséché à 100°, a été faite en le décomposant par une lessive de potasse, recueillant d'une part l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique, isolant d'autre part le peroxyde de cobalt insoluble et dosant le cobalt après réduction dans l'hydrogène, enfin transformant le molybdate alcalin dissous en sulfomolybdate et dosant le molybdène à l'état de sulfure. L'eau est obtenue par différence.

» On a d'ailleurs une vérification en partant d'un poids connu de cobalt et pesant le molybdate après calcination ménagée.

» J'ai trouvé de cette façon, pour le sel desséché, la composition

$$Co^2O^3, 5\,AzH^3, 7\,MoO^3 + 3\,HO,$$

et pour le sel calciné

$$2\,CoO, 7\,MoO^3.$$

» Les sels de protoxyde de cobalt et les sels de nickel ne donnent aucun précipité avec le molybdate d'ammoniaque, soit en liqueur acétique, soit en liqueur ammoniacale. Il peut se faire, à la vérité, un dépôt cristallin de molybdate double d'ammoniaque et de cobalt ou de nickel; mais il ne se produit que lentement, en liqueur presque neutre et assez concentrée, circonstances que l'on devra éviter pour n'avoir pas de mélange.

» La réaction que je viens d'indiquer donne le moyen, que l'on ne pos-

---

[1] *Comptes rendus*, séance du 8 avril 1889.

sédait pas encore, de *reconnaître les sels ammoniocobaltiques* et même de les *doser en présence des sels cobalteux.*

» Il suffit d'acidifier la solution par l'acide acétique et d'y ajouter le réactif molybdique. Le précipité renfermera tout le sel ammoniocobaltique et la liqueur tout le sel cobalteux.

» On pourra, de cette façon, résoudre différentes questions et, notamment, suivre les progrès de la peroxydation du cobalt dans des solutions ammoniacales abandonnées à elles-mêmes ou traversées par un courant d'air.

» La même méthode permet de faire la *séparation du cobalt et du nickel*, ce dernier n'éprouvant aucune peroxydation par l'eau oxygénée en liqueur ammoniacale. Je vais indiquer les détails essentiels d'une opération.

» Les deux métaux étant en solution chlorhydrique ou azotique, on ajoute du sel ammoniac et de l'ammoniaque en excès, puis un peu d'eau oxygénée ; au bout de quelques minutes, on chauffe doucement jusqu'à l'ébullition. Quand l'effervescence due au dégagement d'oxygène est complètement apaisée, on laisse refroidir. On ajoute de l'eau froide, si la coloration de la liqueur indique qu'elle est trop concentrée. On neutralise par l'acide acétique et l'on ajoute encore de 3^{cc} à 5^{cc} de cet acide par 100^{cc} de liquide, puis on verse une solution de molybdate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle ne donne plus aucun trouble. On laisse déposer, on décante et on reçoit le précipité sur un filtre uni, on le lave avec de l'eau et quelques gouttes de sel ammoniac. Après dessiccation, on peut le séparer très aisément et presque complètement du papier, qu'on brûle à part; enfin on chauffe le précipité sur la lampe, mais sans dépasser le rouge sombre; on laisse refroidir et l'on pèse. Il faudra multiplier par le coefficient 0,1332 pour avoir le poids du protoxyde de cobalt et par 0,1048 pour avoir celui du métal. Le poids du molybdate calciné est donc environ 10 fois égal à celui du cobalt.

» Le précipité rose de molybdate ammoniocobaltique est très volumineux et très caractéristique. La méthode fournit, par conséquent, un procédé de recherche qualitative extrêmement sensible; elle révèle aisément des traces de cobalt dans les sels de nickel du commerce. Elle peut être appliquée aussi en présence du cuivre et du zinc.

» La séparation des métaux est aussi très exacte, ainsi que le dosage du cobalt, surtout s'il est en faible quantité, depuis quelques milligrammes jusqu'à 1 décigramme au plus. Pour mieux le débarrasser des sels étrangers, il est bon de redissoudre le précipité encore humide dans l'eau am-

moniacale et de le reformer une seconde fois en rendant la liqueur faiblement acétique et ajoutant un peu de molybdate d'ammoniaque.

» Pour doser le nickel dans la dissolution filtrée, on y mettra de la potasse caustique en quantité suffisante et l'on chauffera à l'ébullition, de manière à chasser l'ammoniaque et à précipiter complètement l'oxyde de nickel hydraté. On le recevra sur un filtre, puis on le redissoudra par l'acide chlorhydrique ou azotique et l'on précipitera de nouveau, en employant la potasse et le brome. Le sesquioxyde ainsi obtenu ne retient aucune trace de molybdate et peut être déterminé soit au moyen d'une liqueur titrée, soit en pesant le nickel métallique après réduction dans l'hydrogène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux dérivés du camphre.* Note de M. A. **Haller**, présentée par M. Friedel.

« Dans la Note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans sa dernière séance, j'ai émis l'hypothèse que les corps résultant de la combinaison des alcools avec le camphre cyané, par l'intermédiaire des alcoolates de sodium, se formaient suivant l'équation

$$C^8H^{14}\begin{cases}CHCAz\\ \mid \\ CO\end{cases} \quad \text{ou} \quad C^8H^{14}\begin{cases}C-CAz\\ \parallel \\ COH\end{cases} + C^nH^{2n+1}OH = C^8H^{14}\begin{cases}CH^2.CAz\\ CO^2C^nH^{2n+1}\end{cases}.$$

» J'ai ajouté que ces dérivés pouvaient être considérés comme les éthers d'un acide $C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CAz\\ CO^2H\end{cases}$, qui lui-même est le mononitrile de l'acide hydroxycamphocarbonique $C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CO^2H\\ CO^2H\end{cases}$.

» Les résultats nouveaux qui font l'objet de cette Note viennent à l'appui de cette manière de voir. J'ai démontré, il y a quelques années, que, lorsqu'on fait bouillir le camphre cyané avec une solution concentrée de potasse caustique, il se forme précisément l'acide signalé plus haut et que j'ai appelé *acide hydroxycamphocarbonique* :

$$C^8H^{14}\begin{cases}CHCAz\\ \mid \\ CO\end{cases} + 2KHO + H^2O = AzH^3 + C^8H^{14}\begin{cases}CH^2.CO^2H\\ CO^2K\end{cases}.$$

» Cet acide fond à 234° (corr.). Chauffé au delà, il se sublime en aiguilles.

» Quand on cherche à l'éthérifier au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, on n'obtient que de petites quantités de l'éther neutre $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$, la majeure partie de l'acide restant à l'état d'éther acide $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ CO^2H \end{cases}$.

» 1. *L'éther neutre* $C^8H^{14}\begin{cases} H^2CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$ constitue une huile légèrement jaunâtre, ne distillant pas à la pression ordinaire et dont le pouvoir rotatoire moléculaire est d'environ $+45°$.

» 2. *L'éther acide* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2CO^2C^2H^5 \\ CO^2H \end{cases}$ ne peut avoir que cette formule, comme nous le verrons plus loin. Il est soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins. Les acides le reprécipitent de ces solutions sous la forme d'une masse d'apparence demi-cristalline fondant à 44°-45°.

» 3. *Action de l'acide chlorhydrique concentré sur le corps :* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$. — Chauffé pendant plusieurs jours, dans un appareil à reflux, avec de l'acide chlorhydrique concentré, le dérivé $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$ fournit de l'acide hydroxycamphocarbonique :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + HCl + 3H^2O = C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2H \\ CO^2H \end{cases} + AzH^4Cl + C^2H^5OH.$$

Cet acide fond, en effet, à 234° (corr.), se sublime en aiguilles et possède le même pouvoir rotatoire que l'acide obtenu au moyen du camphre cyané et de la potasse. Il lui est donc identique.

» Le camphre cyané, chauffé dans les mêmes conditions avec de l'acide chlorhydrique concentré, se convertit en acide camphocarbonique $C^8H^{14}\begin{cases} CH.CO^2H \\ | \\ CO \end{cases}$ et non en acide hydroxycamphocarbonique.

» 4. *Action de la potasse caustique en excès sur le corps :* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$. — La potasse caustique en excès donne lieu au même dédoublement si l'on a soin de prolonger son action sur l'éther cyané jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + 2KHO + H^2O = C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2K \\ CO^2K \end{cases} + AzH^3 + C^2H^5OH.$$

» L'acide obtenu fond à 234° et se sublime en aiguilles.

» 5. *Action d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique sur* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$.

— Ce traitement se fait en tubes scellés à une température de 100°. Il se dépose du chlorhydrate d'ammoniaque et l'alcool renferme une huile neutre qui distille à 208°-218°, sous une pression de 65^{mm} de mercure.

» Cet éther a un pouvoir rotatoire moléculaire d'environ + 45° et est identique à celui obtenu par action directe de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sur l'acide hydroxycamphocarbonique (1).

» 6. *Action de la potasse alcoolique sur l'éther* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$. — Quand on fait bouillir cet éther avec une molécule de potasse alcoolique par molécule d'éther, on obtient le sel de potasse d'un acide qui, après purification dans l'alcool, fournit des cristaux à 77°-78°. Cet acide a pour formule $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2H \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$, et est isomérique avec celui provenant de l'action incomplète de l'alcool chlorhydrique sur l'acide hydroxycamphocarbonique.

» 7. *Action de la potasse alcoolique sur la combinaison* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$. — La potasse alcoolique, dans la proportion de 1 molécule pour 1 molécule d'éther cyané, transforme ce dernier en éther acide, quand on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + KHO + H^2O = C^8H^{14}\begin{cases} CH^2.CO^2K \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + AzH^3.$$

» Cet éther acide cristallise de la même manière et fond à la même température que celui signalé en (6). Il lui est donc identique.

» L'ensemble de ces recherches montre que, dans les conditions dans lesquelles on a opéré, les alcoolates de sodium déterminent, dans le camphre cyané, une rupture du noyau camphre, rupture identique à celle qui se produit avec la potasse aqueuse. Elles font voir également que la présence du cyanogène négatif facilite considérablement cette transformation.

» Enfin elles montrent que les deux fonctions carboxyliques ne s'éthérifient pas avec la même facilité, et qu'une fois éthérifiées elles offrent une résistance inégale à la saponification.

» Il est donc permis de conclure que *l'énergie acide des groupements fonctionnels* CO^2H *dépend de la nature du noyau ou du radical auquel il est combiné, ou qui lui sert de point d'attache.*

» Des recherches entreprises avec d'autres acides bibasiques nous permettront d'étendre cette observation, de la généraliser et de l'appuyer par des données thermiques »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur le dosage simultané du saccharose et du raffinose dans les produits commerciaux*. Note de M. L. LINDET, présentée par M. Friedel.

« Certains bas produits de l'industrie sucrière, les sucres roux, dits *sucres pointus*, les mélasses, contiennent, à côté du saccharose, des quantités variables d'un autre sucre, le raffinose, qui, possédant un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé que le sucre, fausse singulièrement les lectures saccharimétriques et rend impossible la détermination de leur teneur en saccharose.

» De nombreux procédés ont été proposés pour doser, dans ce cas, le raffinose, procédés qui reposent soit sur la polarisation en présence de l'alcool méthylique absolu (Scheibler), soit sur l'inversion des sucres dissous dans l'alcool absolu et leur polarisation (von Lippmann), soit sur la transformation du raffinose en acide mucique (Creydt), soit enfin sur la polarisation des liquides sucrés avant et après inversion par les acides en présence de l'eau (Reichardt et Bittmann, Pellet, Sidersky, Creydt, Alberda, Gunning, etc.).

» De tous ces procédés, le dernier, déduit des travaux de Clerget, est le seul qui soit communément employé. Il serait parfait si, comme l'a fait remarquer M. Scheibler le premier, le pouvoir rotatoire du raffinose inverti n'était pas sujet à de nombreuses variations.

» Pour obtenir l'inversion des sucres, M. Creydt recommande de chauffer les liquides sucrés à 67°-70°, avec 10 pour 100 d'acide chlorhydrique concentré, pendant un quart d'heure. Suivi au pied de la lettre, ce procédé, comme d'autres analogues, donne des résultats comparatifs, et j'ai pu moi-même obtenir ainsi, en invertissant du raffinose pur, le pouvoir rotatoire de 53°,6, chiffre qui concorde sensiblement avec celui dont il sera parlé plus bas.

» Mais je n'ai pu m'écarter de l'instruction donnée par ce chimiste sans obtenir aussitôt des résultats contradictoires. Si, au lieu de chauffer à 67°-70°, on chauffe pendant le même temps, avec la même quantité d'acide, à 80°-82°, on obtient comme pouvoir rotatoire du raffinose inverti 46°,8; si, maintenant la température de 67°-70° pendant un quart d'heure, on double la quantité d'acide, le pouvoir rotatoire s'abaisse à 49°,2. Si enfin, conservant la température de 67°-70° et la dose d'acide, on prolonge d'un quart d'heure la durée de la chauffe, le pouvoir rotatoire devient 48°,4.

» Une méthode aussi susceptible d'erreurs est forcément imparfaite et, de l'avis des personnes qui en font usage, des raffineurs et des distillateurs de mélasses, elle ne peut aboutir à des résultats certains.

» Le procédé que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie est beaucoup moins délicat. L'inversion se fait à la vapeur du bain-marie, et l'on n'a à se préoccuper ni de la quantité d'acide, ni du temps nécessaire à l'inversion.

» Dans une fiole, contenant la dissolution sucrée à 10 ou 20 pour 100, et chauffée au bain-marie à 100°, j'introduis 20 pour 100 environ de poudre de zinc, puis je fais tomber peu à peu 20 pour 100 d'acide chlorhydrique préalablement étendu de son volume d'eau.

» Dans ces conditions, l'acide est saturé presque aussitôt; mais la lenteur relative avec laquelle le zinc s'attaque lui laisse le temps d'invertir les sucres. L'acide, une fois saturé, n'agit plus sur les produits d'inversion, et principalement sur le raffinose inverti, comme il agit dans les conditions ordinaires. En outre, de nouvelles additions d'acide, faites lorsque toute la matière sucrée est déjà invertie (à la condition toutefois que l'on ait mis un excès de zinc), attaquent le métal de préférence aux sucres invertis. En ajoutant, en effet, à une solution de raffinose en présence du zinc une quantité d'acide représentant 40 pour 100 au lieu de 20 pour 100, je n'ai observé aucun changement dans la rotation.

» D'autres substances, comme l'oxyde de zinc, le carbonate, produisent le même effet; mais elles ont l'inconvénient de saturer trop rapidement l'acide et de ne pas laisser aux sucres le temps de s'invertir. De plus, quand on emploie le zinc métallique, l'hydrogène naissant qui se dégage empêche les produits de se colorer et les décolore même, s'ils le sont déjà.

» L'addition d'acide peut être faite dans un temps que j'ai pu, sans inconvénient, faire varier depuis dix minutes jusqu'à une heure et demie, comme le montre le Tableau suivant :

	Rotation primitive.	Rotation après inversion pendant 10^{min}.	45^{min}.	1^{h}30^{m}.
I. Raffinose.....	14°,6	7°,50	7°,40	7°,50
II. Raffinose.....	17,1	8,75	8,85	8,85
III. Saccharose...	23,4	6,95	7,15	7,00

» De ces essais et d'autres semblables, je crois pouvoir déduire, pour le pouvoir rotatoire du raffinose inverti à 20° C., le chiffre de 53° et, pour celui du saccharose inverti dans ces conditions et à 20° C., le chiffre de — 20°,1.

» J'ai tout d'abord vérifié la méthode qui vient d'être décrite en opérant sur des mélanges artificiels de sucre et de raffinose.

» La rotation de la liqueur sucrée étant prise avant et après inversion, on peut poser les équations suivantes, où p et p' désignent les poids de sucre et de raffinose, ρ et ρ' les rotations avant et après inversion, α et α' les pouvoirs rotatoires du sucre (67°,3) et du raffinose (103°,6), β et β' les pouvoirs rotatoires du sucre inverti (— 20°,1) et du raffinose inverti (+ 53°) :

$$p + p' = \rho \frac{V}{\left(\frac{p}{p+p'}\alpha + \frac{p'}{p+p'}\alpha'\right)l}$$

et

$$p + p' = -\rho' \frac{V}{\left(-\frac{p}{p+p'}\beta + \frac{p'}{p+p'}\beta'\right)l};$$

d'où l'on tire

$$p = p' \frac{\rho\beta' - \rho'\alpha'}{\rho\beta - \rho'\alpha}.$$

Transportant la valeur de p dans une des équations, on obtient p', puis p.

» En faisant usage de ces formules, j'ai obtenu les résultats suivants :

		Proportion employée.	Proportion trouvée.
I.	Raffinose......	0,65	0,66
	Saccharose	16,74	16,61
II.	Raffinose......	1,21	1,23
	Saccharose	15,35	15,24
III.	Raffinose......	1,67	1,51
	Saccharose	14,15	14,28

» J'ai analysé ensuite, par cette méthode, des sucres pointus et des mélasses de sucraterie, et j'ai trouvé :

	Sucres pointus. I.	Sucres pointus. II.	Mélasses de sucraterie. I.	Mélasses de sucraterie. II.
Raffinose pour 100....	6,57	5,76	13,18	11,09
Saccharose pour 100...	84,59	81,50	53,56	48,79

» A l'emploi du saccharimètre, on pourrait d'ailleurs, en suivant la même méthode d'inversion, substituer le dosage des sucres par la liqueur de Fehling. Mais cette méthode aurait moins de sensibilité. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les réactions des huiles avec l'azotate d'argent.* Note de M. **Raoul Brullé.**

« J'ai été amené, dans des recherches sur les caractères des huiles, à employer comme réactif le nitrate d'argent; les résultats obtenus présentent des différences remarquables, suivant qu'on s'adresse aux huiles d'olive ou aux huiles de graines.

» Si l'on traite 10^{cc} d'une huile par $0^{cc},5$ d'acide azotique fumant, dans une capsule en porcelaine, et qu'on chauffe en agitant vivement le mélange jusqu'à ce qu'il se produise de la mousse, on obtient des colorations diverses selon les huiles employées. Nous n'en tiendrons pas compte et nous continuerons le traitement en ajoutant 5^{cc} d'une solution de nitrate d'argent à 25 pour 1000, dans de l'alcool à 90°.

» Si l'on continue à chauffer, il vient un moment, vers 115° environ, où l'azotate d'argent se décompose brusquement et laisse déposer l'argent métallique; on continue à chauffer de façon à faire disparaître les premiers reflets et l'on observe, d'une part, sur les parois de la capsule, la coloration de la mince couche huileuse qui l'imprègne en inclinant un peu la capsule, de l'autre, les reflets métalliques chatoyant sur la surface du liquide.

» En saponifiant les huiles et les traitant par la même méthode, les colorations obtenues sont toutes différentes, comme l'indiquera le Tableau suivant.

» Nous avons adopté, pour la désignation des couleurs, celles employées dans l'aquarelle :

Colorations obtenues.

Huiles de	A l'état naturel.		Saponifiées.	
	Couche huileuse.	Reflets.	Couche huileuse.	Reflets.
Olive....	Vert olive.	Vert.	Orangé de Mars.	Vert de Chypre.
Coton...	Verte.	Cendre verte.	Terre de Sienne.	Violet de cobalt.
Sésame..	Vert de chrome.	Bleu de Sèvres clair.	Jaune d'or.	Violet de cobalt.
Arachide.	Jaune verdâtre.	Vert émeraude.	Laque de Perse.	Violet clair.
Œillette.	Vert olive.	Vert lumière bleu.	Ocre d'or.	Bleu.
Caméline.	Laque de Perse.	Bleu clair.	Chrome foncé.	Bleu.
Lin......	Sang-Dragon.	Vert émeraude.	Noire.	Vert.
Colza....	Laque de Perse.	Vert de Chypre.	Carmin brûlé [1].	Bleu outremer.

» En rapportant la teinte d'un mélange d'huiles, traité comme nous

[1] Après refroidissement, il se forme à la surface une cristallisation en aiguilles de couleur bleue.

l'avons indiqué, à celles du Tableau, un chimiste un peu exercé arrivera facilement à déceler la présence d'une huile de graines dans de l'huile d'olive, à en déterminer la proportion à moins de 5 pour 100, à en définir l'espèce. »

ZOOLOGIE. — *Sur l'œuf de la Sardine*. Note de M. **Georges Pouchet**, présentée par M. Berthelot.

» La Sardine *de rogue,* ainsi que nous l'avons montré depuis longtemps, est une sardine jeune, qui n'a pas atteint toute sa croissance et n'a pas encore pondu. La Sardine *de dérive* est seule adulte, et seule peut présenter des œufs à maturité. Ceux-ci, pris dans l'ovaire, mesurent $1^{mm},20$ à $1^{mm},30$ de diamètre. Ils sont transparents, plus denses que l'eau de mer, et tombent au fond rapidement. Il est peu probable que l'œuf fécondé se comporte autrement, bien qu'on ait supposé le contraire. En tout cas, nous n'avons jamais trouvé cet œuf à la surface, dans des centaines de pêches au filet fin, pratiquées à diverses époques de l'année dans la baie de Concarneau et minutieusement analysées.

» La membrane vitelline, lisse à la surface, offre à la face profonde des côtes saillantes, courtes, entrecoupées sous divers angles et dont l'aspect général rappelle celui d'un ouvrage de vannerie. La membrane n'est pas homogène dans son épaisseur et se partage par dilacération en deux zones: l'externe plus résistante, très mince, très réfringente, ponctuée de granulations très fines, constituant à la portion interne de la membrane une façon de cuticule.

» Le vitellus formatif est finement granuleux, avec de grosses granulations réfringentes. Il est rempli tout entier de sphères claires, mesurant 160^{μ} à 200^{μ}, à peine tangentes les unes aux autres, et d'une goutte graisseuse unique. Celle-ci mesure très uniformément 160^{μ}, est de couleur saumonée et noircit très vite par l'acide osmique. La position de cette goutte graisseuse est toujours excentrique; elle avoisine immédiatement la membrane vitelline, s'aplatissant en quelque sorte contre elle, et surtout en rapport avec le vitellus formatif, plus particulièrement localisé lui-même à la surface du vitellus. Quand l'œuf tombe librement dans l'eau, la gouttelette graisseuse maintient vers le zénith la région de l'œuf qu'elle occupe.

» Dans la Sardine de rogue, le développement des ovaires, de même que celui des ovules, est fort inégal; d'une manière générale, la taille de

l'animal ne peut renseigner sur leur état de développement. C'est ainsi que les Sardines d'un même banc, ou de deux bancs se succédant d'un jour à l'autre, présenteront des ovaires relativement développés, opaques, jaunâtres, avec un riche réseau sanguin, et d'autres fois à l'état tout à fait embryonnaire, transparents, échappant à l'observation superficielle.

» L'époque de l'année n'a non plus aucune influence. Nous trouvons, en fin de saison (9 octobre), des Sardines longues de 190^{mm}, dont l'ovaire est plus loin de la maturité que celui d'autres Sardines de taille moindre, pêchées au début de la saison (2 juin).

» Nos observations nous donnent en outre à penser que le premier développement des ovules chez la Sardine jeune (Sardine de rogue) n'est pas complètement identique à ce qu'il est pour les pontes suivantes (chez la Sardine de dérive). C'est ainsi que l'état où se présentent à nous des œufs de 300μ de diamètre sur la Sardine de rogue, avec un vitellus à peine granuleux, est exactement celui où se présentent des œufs de 500μ de diamètre sur des Sardines de dérive, au milieu d'œufs à maturité.

» On ne saurait, dans l'état actuel des connaissances, donner aucune explication satisfaisante de ces écarts, pas plus que des variations du régime de la Sardine dans nos eaux territoriales. Les seules présomptions qui se dégagent jusqu'ici des faits observés sont que la ponte de la Sardine océanique n'est pas soumise à l'influence du cycle solaire et que celle-ci, aussi bien que la plus grande partie de l'existence de l'espèce, se passe dans des eaux de température à peu près constante, c'est-à-dire dans des régions absolument en dehors de l'action de l'homme. Ces présomptions acquièrent encore une force nouvelle par ce fait que, jusqu'à ce jour, la plus petite Sardine que nous ayons pu observer sur la côte océanique mesurait 98^{mm} et pesait 7^{gr}, c'est-à-dire qu'elle devait être âgée de six mois environ. »

BOTANIQUE. — *Sur les partitions anomales des frondes de Fougères.* Note de M. **Ad. Guébhard**, présentée par M. Duchartre.

« Les observations de dom Rimelin [1] sur la non-répétition, d'une année à l'autre, aux mêmes endroits et sur les mêmes pieds, des partitions frondales du *Scolopendrium officinarum* ont mis en évidence la nature tout acci-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 249.

dentelle et évidemment externe de la cause encore inconnue de cette

Fig. 1.



1-17. *Scolopendrium officinarum* L. — 18-29. *Polypodium vulgare* L. — 30-34. *Aspidium filix-mas*. 31-35. *Polystichum dilatatum* DC. — 32. *Phegopteris subexcisa* Sw. — 33. *Aspidium molle* Sw.

déviation morphologique : cause que démontre à la fois locale et non spéci-

fique une observation que j'eus l'occasion de faire en Normandie, en 1865, d'une véritable petite épidémie de ce genre d'accident, affectant, dans le rayon très restreint d'un coude du ruisseau de l'Épinaie près Trouville-sur-Mer, non seulement les Scolopendres, mais aussi les Polypodes (*P. vulgare*), à raison souvent de plusieurs frondes par pied et de plusieurs segments par fronde.

» Toutes les Scolopendres représentées du n° 2 au n° 17 de la *fig.* 1 et tous les Polypodes du n° 18 au n° 29 (excepté 20 et 27) ont été, avec plusieurs autres, recueillis le même jour en ce même endroit. A ne juger que par l'humidité de ce coin ombreux et par la richesse d'un sol évidemment propice aux expansions foliacées, on aurait pu croire à une action de terroir, si, à quelques mètres au-dessus et au-dessous du point affecté, l'on n'avait plus trouvé que des frondes toutes normales. D'ailleurs, l'échantillon de Scolopendre n° 1, qui, récolté à Lisieux au haut d'un mur de pierres calcaires, aride et sec, n'en présente pas moins, sur quatorze frondes rabougries, déchiquetées, irrégulièrement sorées, cinq bifurcations nettes du sommet, prouve le peu d'influence de l'habitat; à moins qu'on n'y veuille voir un résultat de cette curieuse loi d'hérédité énoncée par M. M. Keneely Bridgmann ([1]), loi d'après laquelle, si les spores récoltées indifféremment sur toutes les parties d'une fronde anomale ne reproduisent que souvent, et pas toujours, l'anomalie originelle ([2]), celle-ci est au contraire invariablement, sans exception, parfois même avec exagération, reproduite par le semis des spores qu'on a eu soin de prendre uniquement sur la partie anomale elle-même.

» De l'ensemble de ces faits, et surtout de l'examen particulier de l'accident de la partition chez les espèces où il est moins commun ([3]), telles que

---

([1]) *Annals and Magazine of natural History*, 3e série, t. VIII, p. 490-492; 1861.

([2]) J. Scott, *Transactions of the botanical Society of Edinburgh*, t. VII, p. 352-370; 1862. — M.-Nab, *Ibid.*, t. VIII, p. 510; 1868. — Ch. Druery, *Ibid.*, t. XVI$_{(1)}$, p. 17; 1865.

([3]) On peut la constater sur presque toutes les espèces; car, outre les échantillons de mon herbier figurés ci-dessus, j'en ai relevé plusieurs spécimens dans l'herbier de France du Muséum, aux paquets du *Polypodium vulgare*, *P. phegopteris*, *P. fragile*, *Polystichum spinulosum*, *Asplenium marinum*, *Blechnum spicans*, *Scolopendrium off.*, et, parmi les Fougères actuellement cultivées dans les serres du Jardin des Plantes (sans parler des variétés devenues stables, telles que *Nephrolepsis davalloides*, var. *furcans*), sur *Asplenium cicutarium*, *Aspl. striatum*, *Pteris serrulata*, *Polyp. Anninghami*, et même sur l'extrémité d'une grande fronde palmiforme de *Blechnum*

les *Polystichum filix-mas* (nos 34 et 35), *Polyst. dilatatum* DC. (no 31), *Aspidium molle* Sw. (no 33), *Asp. aculeatum* Sw. (*fig.* 2, B) et surtout le jeune échantillon de *Polyst. spinulosum* (?) DC. (*fig.* 2, A), dont une

Fig. 2.



Échelle $\frac{9}{50}$.

A. *Polystichum spinulosum* DC. — B. *Aspidium aculeatum* Sw.

fronde, absolument double sur un rachis unique, est accompagnée d'une autre à limbe d'un bimorphisme des plus singuliers, avec mésonèvre

brasiliense. Un assez grand nombre de figures de l'Atlas de E.-J. Lowe (*Ferns*, 8 vol. in-8°. Londres, 1868) représentent des cas de partitions anomales, notamment pour *Polyp. Phymatodes*, *P. aureum*, *P. quercifolium*, *P. integrifolium*, *Aspl. filix-mas*, *A. filix-fœmina*, *A. caudatum*, *A. Trichomanes*, *A. viride*, *Olfersia cervina*, *Aspidium molle*, *Deparia prolifera*, etc. M. Chastaing (*Bulletin Soc. bot.*, t. XIX, p. 263; 1872) et M. Payot (*Florule du Mont-Blanc*, br. in-16. Genève, 1881) citent des *Lomaria spicans* bifurquées ou trifurquées. Jaeger (*Ueber Missbildungen der Gewaechse*, in-8°. Stuttgart, 1814) mentionne des épis doubles d'Ophioglosse. Brébisson (*Flore de Normandie*, 3e édition, p. 375. Rouen, 1859) a vu un épi quadruple et le *Dictionnaire des Sciences naturelles* de Levrault (1825) donne (t. XXXVI,

comme brisé en son milieu puis ressoudé par une sorte d'articulation latérale, il résulte presque toujours l'impression d'un traumatisme primitif ayant dû provoquer le dédoublement par simple réaction organique, comme cela arrive parfois, dans le règne animal, chez certains Sauriens, Échinodermes et Crustacés. La contusion de la grêle ne saurait être invoquée, car on trouve de nombreux exemples dans les serres. Ne s'agirait-il pas plutôt de la piqûre d'un insecte ou de l'attaque d'un parasite végétal ([2])? C'est à cette hypothèse que l'on arrive par élimination, et j'ai pensé qu'il pouvait être utile de la signaler au contrôle des spécialistes. »

CHIRURGIE. — *Affections synalgiques de l'œil* (*kératites et iritis*). *Leur traitement par le massage des points synalgiques*. Note de M. **Chibret**, présentée par M. Duclaux.

« Il existe des affections douloureuses de l'œil, que l'on peut appeler *synalgiques*. Ces affections, dont j'ai observé et suivi 8 cas en une année, se distinguent des affections similaires, et notamment des autres kératites et iritis, de la façon suivante :

» 1° En explorant par la pression digitale les émergences du sus-orbitaire et des branches du nasal externe, on trouve que les affections synalgiques de l'œil coïncident constamment avec la sensibilité plus ou moins vive de ces émergences à la pression. Cette pression détermine quelquefois une douleur intolérable.

---

p. 192) la figure d'une Ophioglosse quadripartite, à cinq épis. Enfin le *Dictionnaire de Botanique* de Baillon (1886) reproduit (t. II, p. 633) un tronc bifurqué de Fougère arborescente des collections du Muséum, et l'on peut se demander si ce n'était pas également à des Fougères de ce genre que se rapportait l'observation de Palmiers fossiles bifurqués de Memminger (*Cannstadt u. s. Umgebungen*, in-8°. Stuttgart, 1812).

([2]) Il est vrai que le Dictionnaire de Kaltenbach (*Die Pflanzenfeinde aus der Klasse der Insekten*, gr. in-8°. Stuttgart, 1874) ne mentionne rien au Chapitre des Filicinées. Mais Schenk (*Jahrb. des Ver. f. Naturk. in Nassau*, p. 249; 1862-63) dit qu'il faut très probablement attribuer à la piqûre d'une Cinipyde la sorte de galle, analogue à celle du *Diastrophus Rubi*, qu'on observe quelquefois sur le pétiole de la Fougère impériale. Enfin, A.-B. Frank (*Die Krankheiten der Pflanzen*, in-8°. Breslau, 1888) mentionne (p. 376) la trouvaille de larves de Diptères cécydomyides non seulement sur *Pteris aquilina*, mais encore sur *Aspl. filix-mas* et *A. filix-fœmina*, et quant aux parasites végétaux s'attaquant aux Fougères, ils seraient relativement nombreux : *Colæosporium*, *Glæosporium*, *Sphœrella*, *Phyllachora*, etc.

» 2° Le massage des émergences nerveuses, douloureuses à la pression, constitue un traitement sûr, rapide et souvent unique des affections synalgiques de l'œil.

» D'un autre côté, ces affections et les troubles trophiques qu'elles occasionnent dans la cornée ont souvent pour conséquence d'augmenter la réceptivité microbienne du tissu cornéen. Elles sont le point de départ de la gravité d'un certain nombre de kératites infectieuses, qui progressent malgré l'antisepsie et s'arrêtent quand on y ajoute le massage. »

M. Jaubert écrit, au sujet de l'éclipse partielle de Lune du 12 juillet dernier, que la partie éclipsée lui a paru beaucoup moins rouge que dans les dernières éclipses. Il croit que certaines saillies, observées aux limites du cône d'ombre, pourraient être attribuées à des irrégularités correspondantes de la surface terrestre.

M. Boucheron adresse une Note intitulée « Myopie héréditaire; son traitement dans l'adolescence ».

M. G. Vert adresse une Note relative aux dosages des bases minérales contenues dans l'urine.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 8 juillet 1889.

Journal de Mathématiques pures et appliquées; quatrième série, publiée par Camille Jordan. Tome cinquième, année 1889, fasc. nos 2 et 3. Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1889; 1 vol. in-4°.

Géologie agricole. Première Partie du Cours d'Agriculture comparée fait à

l'Institut national agronomique; par Eugène Risler. Tome II. Paris, Berger-Levrault et Cie, 1889; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Daubrée.)

Collection des suites à Buffon. Histoire naturelle des Annelés marins et d'eau douce; par Léon Vaillant. Tome troisième, première Partie. Paris, Librairie encyclopédique de Roret, 1889; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. de Quatrefages.)

Illustrationes floræ insularum maris Pacifici, auctore E. Drake del Castillo. Fasc. quintus, Tabulæ XLI-L. Parisiis, venit apud G. Masson, 1889; br. in-4°. (Présenté par M. Duchartre.)

Association géodésique internationale. — Bibliographie géodésique élaborée au Bureau central à la demande de la Commission permanente; par M. le Dr O. Bœrsch. 1889, Verlag von Georg Reimer in Berlin; 1 vol. in-4°.

Sul sistema metrico e numismatico dei Merovingi riformato da Carlo Magno. — Induzioni e deduzioni del cav. Pietro Rocca. Crema, Tipografia Campanini di Ercole Rolleri, 1889; br. in-4°. (Trois exemplaires.)

Die Europäische Türkei; von A. Boué (La Turquie d'Europe par A. Boué. Paris, 1840). Deutsch herausgegeben von A. Boué. *Stiftungs-Commission der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien.* Wien, 1889. Verlag von E. Tempsky; 2 vol. in-4°.

Demographia medica da cidade do Rio de Janeiro (1886-1888); *pelo* Dr Joao Pires Farina; 3 br. gr. in-4°. (Présenté par M. de Teffé.)

On the volcanoes and volcanic phenomena of the Hawaiian islands; by James D. Dana. With a *Paper on the petrography of the islands; by* Edwards S. Dana. (From the *American Journal of Science,* vol. XXXIII-XXXVII, 1887-1889); 1 vol. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 15 juillet 1889.

Ministère de l'Instruction publique. — Annales du Bureau central météorologique de France, publiées par E. Mascart. — Année 1885. — II. *Bulletin des observations françaises et Revue climatologique.* — Année 1887. — III. *Pluies en France.* Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1889; 2 vol. gr. in-4°. (Présenté par M. Mascart.)

Exposition internationale de 1889. — Travaux de la Station agronomique de l'École d'Agriculture de Grignon; par P.-P. Dehérain. Paris, G. Masson, 1889; br. in-8°. (Deux exemplaires.) (Présenté par M. Dehérain.)

Ville de Paris. — Annuaire de l'Observatoire municipal de Montsouris pour

l'an 1889. — *Météorologie.* — *Chimie*, etc. Paris, Gauthier-Villars et Fils; 1 vol. in-18.

Mémoire sur l'emploi des coordonnées curvilignes dans les problèmes de Mécanique et les lignes géodésiques des surfaces isothermes; par M. le Vte DE SALVERT. Bruxelles, F. Hayez, 1887; 1 vol. in-8°.

Étude historique sur les extraits pharmaceutiques; par ADRIAN. Paris, Octave Doin, 1889; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Berthelot.)

La vie des plantes; par Sir JOHN LUBBOCK. Ouvrage traduit et annoté par EDMOND BORDAGE. Paris, J.-B. Baillière et Fils, 1889; 1 vol. in-8°.

Du sang et de ses altérations anatomiques; par GEORGES HAYEM. Paris, G. Masson, 1889; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Charcot.)

Maladies du cœur et des vaisseaux; par HENRI HUCHARD. Paris, Octave Doin, 1889; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Charcot et renvoyé au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

Œuvres complètes de Christiaan Huygens, publiées par la Société hollandaise des Sciences. Tome deuxième : *Correspondance* (1657-1659). La Haye, Martinus Nijhoff, 1889; 1 vol. in-4°.

Memoirs of the national Academy of Sciences. Volume IV, Part I. Washington, Government printing Office, 1888; 1 vol. in-4°.

Magnetical and meteorological observations made at the Government observatory, Bombay, 1887; br. gr. in-4°.

Annual Report of the chief Signal Officer of the army to the Secretary of War for the year 1888. Washington, Government printing Office, 1889; 1 vol. in-8°.

Results of the astronomical and meteorological observations made at the Radcliffe observatory, Oxford, in the year 1885. Vol. XIII. Oxford, James Parker and C°, 1889; 1 vol. gr. in-8°.

Ueber Capillar-Analyse und ihre verschiedenen Anwendungen sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen; von Prof. Dr FRIEDRICH GOPPELSROEDER. Wien; 2 br. in-8°.